

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公告

⑪特許公報 (B1) 昭55-26204

⑫Int.Cl.³D 01 F 6/84
1/02
C 08 G 63/18
A 41 G 3/00

識別記号

CAE

序内整理番号

6768-4L
6768-4L
7102-4J
6865-3B

⑬⑭公告 昭和55年(1980)7月11日

発明の数 1

(全9頁)

1

⑮難燃性ポリエステル繊維の製造法

審 判 昭51-3314
 ⑯特 願 昭45-102865
 ⑰出 願 昭45(1970)11月21日
 ⑱発明者 江寄為丸
 倉敷市安江550
 ⑲発明者 平野豊
 倉敷市酒津1652
 ⑳出願人 株式会社クラレ
 倉敷市酒津1621番地
 ㉑代理人 弁理士 本多堅
 ㉒引用文献
 特公 昭49-44009 (JP, B1)

発明の詳細な説明

本発明はポリエステル系合成かつらに適した光沢のすぐれた難燃性ポリエステル繊維の製法に関する。

ポリエチレンテレフタレートに代表される芳香族系ポリエステルは力学的性質がすぐれているため各方面で広範囲にかつ多量に使用されているが、合成かつら用繊維としては従来ほとんど使用されなかつた。その理由として、まずポリエステルの構成元素が炭素、水素、酸素であるため本質的に可燃性であることが避けられず一度着火すれば激しく延焼するという欠点を有していること、次に、染色性が一般に不十分で常圧ではほとんど染色ができず高圧染色を必要としそのためかつら用繊維に必要な熱セットのための温度を従来、合成かつら用繊維として多く用いられてきたモダクリル系繊維に比して大巾に高くしなければならず、従来の装置、条件などがそのままでは使用できないこと、第3に天然の毛髪に比して、溶融紡糸して得られるポリエステルでは合成繊維独特の光沢があつて、かつらにした場合不自然な感じを強く受けすことなどによるものと考えられる。

2

従来芳香族ポリエステル繊維に難燃性を付与するためリノ、ハロゲンなどの元素を有する化合物を使用すればよいことは知られているが現在採用されているのは織布や編布に表面加工するいわゆる後加工方式のみであつて風合が劣つていたり、洗たくなどにより効果が低下するなど耐久性の低いものしか得られていない。そこでポリエステルの合成完結前にポリエステルにハロゲンあるいはリノの化合物を添加することにより後加工方式による欠点をなくすための研究も行なわれているがまだ満足すべきものは得られていない。その最大の欠点の一つは難燃性が付与できても着色分解などが激しくて衣料用、家庭用繊維などとしてとうてい使用に耐ええないという点にある。

またポリエステル繊維は一般に高圧染色を必要とすることが知られている。しかるにかつら用繊維は染色後髪型にするために熱セットを行なう必要がある。従つてなるべく低温で熱セットを行なえることが操業性、市場性上きわめて重要なことになる。またポリエステル繊維の光沢を改良するための種々の添加剤も知られているが難燃性を付与するための化合物を添加する場合には、光沢改良剤の付与条件により、重合性が非常に異なり最適条件のあることが実験の結果認められたのである。本発明者らはこれらの点を解決して良好なる光沢と従来よりも低温にて充分なる染色性を有する繊維をうる方法を鋭意研究した結果本発明に到達したものであり以下その方法について詳細に述べる。

本発明は基本となる芳香族系ポリエステルの合成完結前に芳香核上の水素が塩素または臭素で1個または2個以上置換されていて、しかもエステル結合形成性基を2個有する芳香族系の化合物(1)の1種または2種以上と第3成分とを添加加熱してポリエステルの合成を完結し、ついで周期律表第II族aに属する金属の塩化物もしくは炭酸塩の1種または2種以上と沸点がポリエステルの融点

3

以上であるリンの酸またはエステルの1個または2種以上とを十分に混合してスラリー状にしたのち系に添加し、混和せしめたのち紡糸、延伸することを特徴とする光沢のすぐれた難燃性ポリエステル繊維の製法に関する。

本発明において基本となるポリエステルとは、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタリン2・6ジカルボン酸、1・2ビス(パーカルボキシフェノキシ)エタン、2・2-ビス(パーカルボキシフェニル)プロパン、ジフェニルカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、またはそれらのエステル類と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオベンチルグリコール、シクロヘキサン1・4ジメタノールなどのジオール化合物とから合成されるポリエステルである。

また、本発明における第3成分とは、基本となる芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジオール化合物とから芳香族系ポリエステルを製造する際に、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体に対して5~40モル%の割合で添加するものであり、その例として、アジピン酸、セバチン酸などの脂肪族ジカルボン酸類またはそれらのエステル類、ポリアルキレングリコール、グリセリン、ベンタエリスリトール、メトキシポリアルキレングリコール、ビスフェノールAなどのグリコール類、パラ(β-ヒドロキ*

4

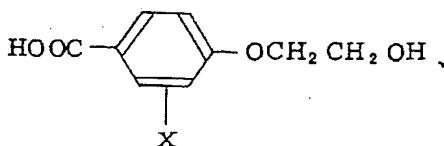
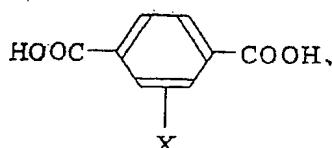
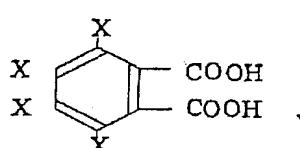
*シエトキシ)安息香酸、3-メトキシ-4(β-ヒドロキシエトキシ)安息香酸などのオキシカルボン酸類、スルホイソフタル酸などがある。また基本となる芳香族ジカルボン酸またはそのエス

5 ル形成性誘導体およびジオール化合物以外の前記芳香族ジカルボン酸類およびグリコール類なども第3成分となり得る。また本発明のポリエステルにはその紡糸時に6ナイロン、66ナイロンなどのポリアミド、ポリエーテルエステル、ポリエーテルアミドなどの混入もしくは複合したものでもよい。

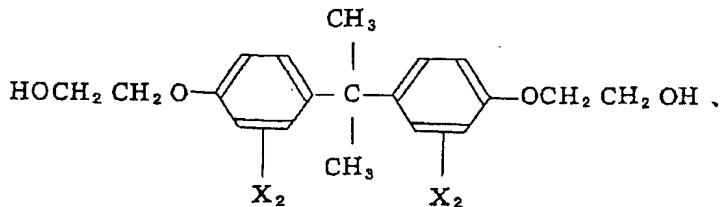
以上にのべた基本となるポリエステルの合成方法はすでに公知であるが、本発明の合成法においては基本となるポリエステルの合成が完結する以

15 前に第3成分と先述の化合物(I)を添加したのち合成反応を完結し、ついでポリエステルの融点以上の沸点を有するリン化合物と艶消剤として、周期律表第Ⅱ族²⁴に属する金属の塩化物もしくは炭酸塩をスラリー状で添加し混和せしめて紡糸することを特徴とするが、さらに詳細に説明すれば、本発明における化合物(I)は基本となるポリエステルと反応することにより主鎖中にハロゲンを含有させることを目的として添加される。化合物(I)としては、下記化合物が好適に使用される化合物の具

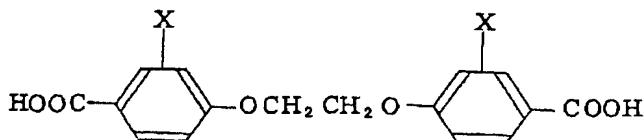
20 25 体例として挙げられる。



5



6



およびこれらの上記カルボン酸の低級アルキルエステル、ハロゲン化フタル酸などの場合は無水物をも含む。(ただしXはハロゲン。)

ただし、テトラクロルビスフェノールAおよびテトラブロムビスフェノールAはエステル結合生成が完全ではなく、基本となるポリエステル中に結合しにくいため他の化合物(I)に比べ難燃性を付与することができない。

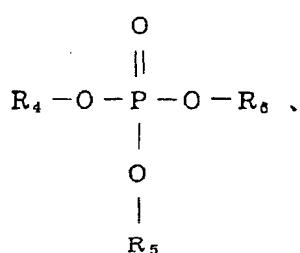
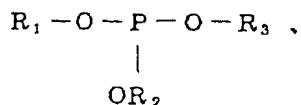
本発明において化合物(I)がハロゲン置換された芳香族系の共重合しうる化合物であることは次の知見に基づく。すなわちまず第一に脂肪族炭素に結合するハロゲンはポリエステルの合成反応条件下においては不安定でポリエステルを着色するばかりか、重合反応速度も低下させるなど不適当であるに対し、芳香族炭素に結合するハロゲンでは着色が少ない、重合反応を抑制することがないということ。第二には添加する化合物の大部分が、ポリエステル中に共重合して存在するのでなければ充分なる難燃性を付与することができないとい

うことである。すなわち、得られたポリエステルの成形後加工さらに使用中に該化合物が成形物から脱落し添加物の効果を有効かつ持続的に発揮させることができないということと共に、実際に燃焼試験を行なつた結果では、共重合したものでなければ難燃性を充分に付与できないことが研究の結果認められたのである。

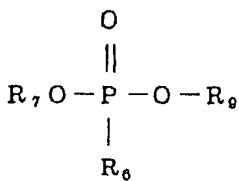
本発明において、化合物(I)の添加量は基本となるポリエステルに対し、導入されるハロゲン量が1~1.5% (重量)となるように選定される。もし化合物(I)のみの添加で基本となるポリエステル

に難燃性を付与しようとすれば導入されるハロゲン量は約1.5%以上のような多量のものが必要であります。その場合えられたポリエステルは着色することがあり、また軟化点が大巾に低下し形態安定性が劣るなど実用性が低下する欠点がある。本発明において導入されるハロゲン量が1~1.5%とくに3~1.0%が好適であるのは実に以下に述べるリン化合物との併用により相乗効果が現われることの発見によるものである。ハロゲンの種類としては塩素よりも臭素の方が難燃性に及ぼす効果が大きいため同一導入量では後者の方がより難燃性のポリエステルとなる。したがつて、同一の難燃性を付与せしめるためには後者よりも前者の方がより多くの導入量が要求されるのは当然である。

本発明におけるリン化合物は基本となるポリエステル中にリンを含有させることを目的として添加される。リン化合物は次式に示されるようなものである。



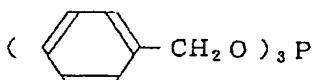
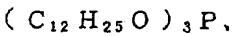
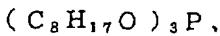
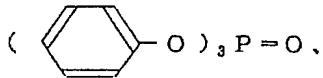
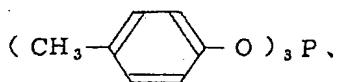
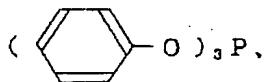
7



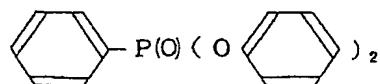
(ただし上式において $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は同一分子内で同一または相異なるアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アリール基または水素、 R_3 はアリール基である。ここでアリール基とはフェニル基またはアルキルフェニル基である。)

リン化合物は基本となるポリエステルに対してリンの量が 0.05 ~ 2.5% の範囲とくに好適には 0.1 ~ 2% の範囲で使用される。もしかりにリン化合物のみで基本となるポリエステルに難燃性を付与するためにはリンの量で 3% 以上の大量を使用せねばならず、そのときにはポリエステルの着色、副反応等がきわめて大きく、実用性のある成形物を得ることができない。

リン化合物はすでに規定したとおりであるがより具体的に例示すれば下記の化合物が好適に使用されるものとして挙げられる。



8



5 本発明において第3成分と共重合することの目的は、繊維の熱処理条件をやわらげ容易な条件および簡単な装置により種々の目的の用途に適したものを得るという点にある。たとえば本発明の主なる目的物質である合成かつら用繊維は繊維束を 10 たとえば金属製の管にまきつけて 110 ~ 130 °C 程度の温度で熱セットを行なう必要があるが従来のポリエステル繊維では、染色を 120 °C 前後の水の沸点以上の温度で行なつてはいるが 110 ~ 130 °C 程度では充分な熱セットができず、さらに高温にする必要がある。このことは従来合成かつら用繊維として多く使用されてきたモダクリル系繊維に適用されている熱処理条件や装置が使用できず、より困難な条件、装置を採用しなければならずその結果、市場性が非常に制限されてしまう結果とならざるを得ないのである。

これらの困難に対して本発明者らは芳香族ポリエステルに第3成分の所定量を共重合させ、水の沸点以下の温度、すなわち常圧下で延伸、染色を行なわせることにより従来のモダクリル繊維の熱 25 セットとほぼ同等の条件で十分なる熱セットを与えることができるに至つたのである。

共重合成分としては、前述のような種々の化合物を用いることができるが、その共重合比は基本ポリマーの酸成分に対して 5 ~ 40 モル%、好ましくは 10 ~ 30 モル% 用いられる。共重合成分が少量の場合は水の沸点以下の染色条件で良好な染色ができないし、又逆に多量の場合は繊維自身の物性が低下して充分なる力学的性能、耐久性などが不足して実用性が少なくなるので好ましくない。合成されるポリエステルはその融点が 190 ~ 240 °C の範囲になるよう第3成分の量をコントロールすべきである。より好ましい融点は 210 ~ 230 °C であつて、後処理と得られる物性において最も適当である。

40 合成されたポリエステルから実用繊維を得るための条件は次の通りである。即ち、ノズルより吐出されて紡糸原糸とされたあとまず 55 ~ 100 °C の温度の水浴にて 3 ~ 5 倍程度延伸される。延伸温度は高くない方が好ましく 65 ~ 80 °C がよ

り適当である。低温では繊維性能が不十分なものしかできないし、また高温にしすぎるとスーパードローを起こし所定の繊維物質が得られない。こうして得られた延伸糸は要すればひき続いて染色されるがその温度は70～100℃にて実施されるのがよい。染色は糸条件を保持する際に自由収縮を許す条件下で行なうよりも定張もしくは数%の制限収縮下で行なう方がすぐれた形態を保持し、かつ次の熱セットを有効に効かせることができる。染色温度は延伸温度と同等もしくはやや高い目的で行なうのがよい。

染色操作が常圧下で行なえるということは、操業上きわめて有利である。染色法としてはカセ、ケーク状などができるがローラー間でトウ状で連続的に処理することもできる。

染料としては分散、ナフトール、塩基性染料等ポリエステルの染色に使用されるものであるならなんでも使用できるが、分散染料が一般的に使用しやすい。

こうして染色された繊維は必要に応じて、染色温度よりも高い温度すなわち80～160℃、もしくは110～130℃の温度で熱処理される。この熱処理はたとえば合成かつら用繊維の場合には適当なカールを与えるためのものであつて、金属製の管に巻つけて行なわれる。こうして得られた繊維は難燃性、すぐれた形態安定性、深い色調を有すると共に、人毛に類似したすぐれた光沢を有するので、合成かつら用繊維として有用である。その他、本発明の繊維はカーペット、カーテンレースなど難燃性が要求されるインテリア用途にも適している。

本発明において第一に特徴とするところは、化合物(I)と第3成分とをポリエステルの合成反応が終了する以前に添加して基本ポリエステル中に共重合させ、反応が終了したあとでリン化合物をスラリー状で添加混合せしめて紡糸するところにある。本発明のように、ハロゲン化合物とリン化合物とを併用するときには、化合物(I)およびリン化合物をポリエステルの合成反応の終了する以前に、エステル交換またはエステル化反応もしくは前重合と呼ばれる低重合度ポリエステルを合成する段階のあとにおいてはほぼ同時に添加する方法も採用することができるが、この方法においてはリン化合物を多量に使用する場合にはしばしば

ポリマーに着色が生じまた副反応によるポリエーテルの生成とポリエーテルによる融点の低下、染色堅牢度の低下、重合速度の低下、ポリマーの分岐化あるいは添加物の系外への留出による有効利用率の低下など好ましくない結果をもたらすことがあり、したがつてきわめて注意深い合成反応の管理が必要となる。しかるに本発明の方法によつては上記のような方法の有する欠点をほとんど解決されうることが見い出された。すなわちポリマーの着色は防止され、ポリエーテルの副成は著しく減少しゲル化傾向もなくなり添加物の系外への留出もほとんどなくなり、よりすぐれた難燃効果を与えることができる。

本発明におけるリン化合物はポリエステルの合成反応終了後に添加混和せしめるのであるから、少なくともポリエーテルの融点よりも高い沸点を有する化合物であることが必要である。ただし、加圧下にリン化合物を添加する方法を採用する場合は、ポリエステルの融点より20℃程度低い沸点を有する化合物であつても使用することができる。

本発明においてはリン化合物は重合反応終了後に添加するのであるから、リン化合物で失活する重合触媒たとえばZn、Mn、Cs、Mg、Cd、Coなどを含む化合物であつても十分に使用することができる。もちろん、エステル交換反応後にエステル交換触媒をリン化合物で失活させるという従来の公知の方法も本発明の方法と同時に使用してなんらさしつかえはない。

本発明において第二に特徴とするところは、本発明のポリエステルに天然毛髪に類似した光沢と接触感とを付与するために、周期律表第Ⅱ族(a)に属する金属の塩化物もしくは炭酸塩の1種または2種以上を基本ポリエステルに対し0.05～10重量%となる量とを前述のリン化合物とスラリー状にして系に添加することにある。周期律表第Ⅱ族(a)に属する金属の塩化物もしくは炭酸塩をポリエステルに添加することは例えば特公昭43-12013号などにおいて知られたことであるが、添加は均一分散をはかるためにポリエステルの重合前に行なわれるかあるいはペレットの溶融押出時に粉末状でブレンドする方法がとられるのが通常である。しかるに、本発明により得られるハロゲン化された共重合成分を有するポリエステルに

11

においては光沢改良剤を重合前に添加した場合にはほとんど重合が停止してしまう。また、ポリマーも黄色から褐色に著しく着色するなど多くの困難のために実施が困難である。また重合後のポリマーに粉末状の光沢改良剤をそのまま添加しても分散が不十分となり紡糸延伸工程での支障が大きくまた光沢斑の原因ともなる。またペレットに光沢改良剤をドライブレンドする方法は重合直結紡糸方式の場合には採用できないのは当然である。

本発明者は、光沢改良剤をポリエステルに添加するに際して、重合性をそこねることなく白度も低下させずかつ十分なる分散性と均一な光沢を付与するための方法について検討を重ねてはじめて本発明の方法に到つたものである。すなわち本発明の方法はポリエステルの重合反応の終了後リン化合物と光沢改良剤とを十分に混合してスラリー状にしたのち系に添加することにより前記目的を十分に達成せられることの発見によるものである。リン化合物と光沢改良剤とは適当な混合装置により混ぜることができる。この場合リン化合物は液体状態にあることが必要である。こうして混合せられたリン化合物と光沢改良剤はラインミキサーその他を用いて系内に添加される。

光沢改良剤として周期律表第II族(a)に属する金属の塩化物もしくは炭酸塩が使用され、その添加量は0.05～1.0重量%であり、好ましくは1～5重量%である。添加量が多すぎることは実質上光沢に及ぼす効果が少ないのでリン化合物との混合が不十分となり系内への分散性が低下するため不適当である。ただし周期律表第II族(a)に属する金属のうちベリリウムおよびラジウムは実際上使用が困難である。また、金属炭酸塩、塩化物は無水物がのぞましく結晶水を有するものは添加前に熱処理して無水形にしておくのがよい。光沢改良剤の具体例としては、 $MgCl_2$ 、 $BaCl_2$ 、 $CaCO_3$ 、 $BaCO_3$ などであり、 $BaCl_2$ 、 $CaCO_3$ が最も適当である。光沢改良剤は前述したようにリン化合物と混合して使用するのが適当であるが、本発明効果をそこなわないかぎりにおいて、実質上不活性であるような物質を光沢改良剤と共に添加することができる。

例えは少量のエステル化合物、ポリエチレンゴリコール、パラフィンなどである。

12

本発明のポリエステルには光沢改良剤の他に、従来使用されてきた酸化チタン、カオリンなどのような艶消剤、帯電防止剤、原染用ピグメント、酸化防止剤、熱安定剤などを本発明の効果をそこなわぬ範囲にて併用することができる。

以下実施例により本発明をさらに説明する。なお実施例中の(a)はポリマーをテトラクロルエタンとフエノールの等量混液中に1g/dLになるよう溶解し、30℃で測定した値である。

10 実施例1～3および比較例1～2

テレフタル酸ジメチル500g、エチレングリコール440g、アジビン酸ジメチル80g、酢酸亜鉛0.2g、酸化チタン0.2gを反応器に仕込み190℃で4時間エステル交換を行なつたのち15第1表に示したような化合物(I)を所定量仕込み、さらに0.25gの三酸化アンチモンを加えて270℃で4時間、1mmHgの減圧下で重合反応を完結させた。重合の最終は270℃で行ない反応終了後リン化合物と塩化バリウムの微粉末10gとを混合してスラリー状にしたのち添加混和せしめついで直ちに反応器下部の紡糸口金から紡糸した。この原糸を70℃の水浴で4.7倍延伸したあと融点、難燃性などを測定し、結果を比較例と共に第1表に示した。本実施例におけるリン化合物の系中での残存率は約80%であつた。

実施例、比較例における難燃性能の評価は太デニールの原糸を約4.5°下方に傾けてマッチにて着火し、そのときの燃焼性を定性的ではあるが比較したものである。

30 また難燃性の尺度であるコイル法による接炎回数とは、水平面から4.5°の傾きをもつて設置された銅線コイル中に、ひき揃えて入れられた長さ10cm、重さ1gの試料繊維束の下端にガスの火炎で着火し、炎を取り去つたのち自己消火したら、また接炎して着火するという操作を繰返して、9cmの長さまで燃焼させるのに要した接炎回数のことである。この回数が多い程難燃性といふことになる。

40 噴霧を有していてもエステル形成性基を有さない化合物を添加したものでは十分な難燃性が得られない。

また白度は可視分光光度計により450nmにおける繊維反射率(%)を求めて白色(%)とする。

第 1 表

	化合物(I)	ハロゲン (重量%)	リン化合物	P (重量%)	$[\eta]$ (dl/g)	融点 (°C)	着色
実施例 1	テトラブロムフタル酸無水物	5	亜リン酸トリフェニル	0.3	0.50	232	白
2	"	7.5	"	"	0.49	230	白
3	テトラクロルフタル酸無水物	10	亜リン酸トリラウリル	0.25	0.50	233	白
比較例 1	テトラブロムブタン	5	亜リン酸トリフェニル	0.3	0.48	235	黄
2	テトラブロムビスフェノールA	5	"	"	0.47	235	黄褐

	白度 (%)	難燃性能	接炎回数 (回/10cm)
実施例 1	75	もえにくい	3.1
2	73	もえにくい	3.4
3	72	もえにくい	3.2
比較例 1	44	炎をあげてよくもえる	1.4
2	32	炎をあげてよくもえる	1.3

比較例 3

実施例 1においてリン化合物をエステル交換後30に比合物(I)と同時に仕込み、そののち三酸化アンチモン0.25gを用いて重合反応を完結させたのち紡糸した。得られた紡糸原糸は実施例1で得られた糸とはほぼ同程度の難燃性を示したが黄色(白度43%)に着色しておりまた、ポリマーの $[\eta]$ は0.45dl/gで、融点は200°Cと低く多量のエーテル体の副成がみられた。またリン化合物の系中の残存率は約20%と低かつた。

比較例 4

実施例3において比較例3と同様リン化合物を

エステル交換後化合物(I)と同時に仕込みそののち重合反応を完結させた。得られたポリマーは実施例3で得られたポリマーにくらべて黄色(白度40%)に着色しており $[\eta]$ は0.43dl/gで、また融点も195°Cと低かつた。

実施例4~5および比較例5~9

テトラブロムフタル酸無水物と亜リン酸トリフェニルを用いて、その仕込値を種々変えた場合の品質についてしらべた。重合条件、化合物の添加条件は実施例1と同様にして行なつた。

結果を第2表に示した。

第 2 表

	B _r (重量%)	P (重量%)	η (dl/g)	融 点 (°C)	着色	白 度 (%)	難燃性能	接 炎 回 数 (回/10cm)
比較例 5	0	0	0.65	238	白	72	炎をあげてよくも える	1.2
6	7.5	0	0.52	235	淡黄	41	少しもえにくい	2.2
7	10	0	0.48	232	黄	43	かなりもえにくい	2.6
8	0	0.5	0.52	235	灰黄	41	よくもえる	1.5
9	0	1.0	0.47	235	灰黄	40	少しもえにくい	2.1
実施例 4	7.5	0.5	0.50	233	白	70	もえにくい	3.2
5	10	0.5	0.51	230	白	70	もえにくい	3.6

実施例 6

実施例 1 と同様の条件でただ光沢改良剤として塩化バリウムの代りに炭酸カルシウム(白石カルシウム株式会社製ハクエンカCC)を、重合後、リン化合物と混合してスラリー状にしたのちポリマーに対して3重量%添加し紡糸した。延伸後95°Cで分散染料で染色した糸は人髪によく似た光沢を有していた。

比較例 10

実施例 6 と同じようにしてポリマーを合成する際、炭酸カルシウムをエチレングリコールのスラリーとして重合前に添加した。1mmHgの減圧下で270°C、4時間重合を行なつたが重合度[η]が0.30と低く紡糸が困難であり、またポリマーはかなり黄色(白度40%)を帯びていた。

実施例 7 および比較例 11

テレフタル酸ジメチル500g、エチレングリコール400g、ネオベンチルグリコール50g、酢酸亜鉛0.2g、酸化チタン0.5gを反応器に仕込み180°Cで4時間エステル交換を行なつたのちテトラブロムフタル酸無水物を56g、三酸化アンチモンを0.25g加えて270°Cで4時間、1mmHgの減圧下で重合反応を完結させ[η]が0.57dl/gのポリマーを得た。反応終了後、亜リン酸トリメチル12gに塩化バリウム2gをよく混合してスラリー状にしたのち系に添加し十分に混和させたのちに、反応器直下に設けられたノズルから紡糸した。この紡糸原糸を70°Cの水浴中4.3倍延伸したあと98°Cで3%収縮を許す条件

下で染色試験を行なつたところ良好な染色性を示した。染料としてはアメリカンブラックCMCを使用した。染色後の繊維を25mmの直径のアルミニウム管にまきつけ107°Cで30分間熱風乾燥機中で処理したところ良好なカールを繊維に付与することができた。

比較例 12

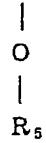
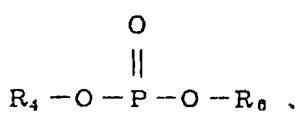
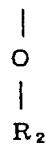
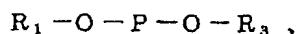
実施例 7 の比較のためにネオベンチルグリコールを共重合しない[η]が0.55dl/gのポリエステルを合成した。この糸を70°Cで4.2倍延伸したあと同様に染色試験を行なつた。その結果、染色性は不良であった。そこで120°Cにて染色したところ良好に染色されたが、これを十分に熱セットするには少くとも140°Cの温度が必要であった。

⑤特許請求の範囲

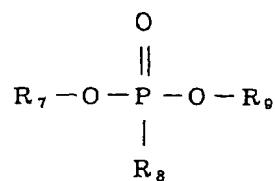
1 芳香族ジカルボン酸またはそのエステル類とジオール化合物から芳香族系ポリエステルを製造するに際し、該ポリエステルの合成完結前に芳香核上の水素が塩素または臭素で1個または2個以上置換されていて、しかもエステル結合形成性基を2個有する芳香族系の化合物の1種または2種以上を基本となるポリエステルに対し導入される該ハロゲン量が1~1.5重量%となること、第3成分を芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体に対して5~40モル%とを添加したのちポリエステルの合成を完結し、ついで周期律表第Ⅱ族(a)に属する金属の塩化物もしくは炭酸塩の1種または2種以上を基本ポリエステルに対し

17

0.05～10重量%となる量と、下記の式で表わされかつ沸点がポリエステルの触点以上であるリンの酸またはエステルの1種または2種以上を基本となるポリエステルに対し導入されるリンの量が0.05～2.5重量%となる量とを十分に混合し5てスラリー状にしたのち系に添加し混和せしめてのち紡糸、延伸することを特徴とする光沢のすぐれた難燃性ポリエステル繊維の製造法。



18



(ただし $R_1 - R_3$ 、 $R_4 - R_6$ は同一分子内で同一または相異なるアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アリール基または水素、 R_8 はアリール基であり、10ここでアリール基とはフェニル基またはアルキルフェニル基である。)

15

20

Summary of Japanese Pat. No. S55-26204

本発明は、ポリエステル系合成かつらに適した、光沢のすぐれた難燃性ポリエステル繊維の製法に関する。

This invention relates to methods of manufacturing flame-retardant polyester fibers of superior luster, for application in synthetic polyester wigs.

本発明の難燃性ポリエステル繊維の製法は、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル類とジオール化合物から芳香族系ポリエステルを製造するに際し、この芳香族系ポリエステルの合成完結前に、

芳香核上の水素が塩素または臭素で1個または2個以上置換されていて、しかもエステル結合形成性基を2個有する芳香族系の化合物の1種または2種以上と、第3成分とを添加、加熱して芳香族系ポリエステルの合成を完結し、

ついで、周期律表第II族(a)に属する金属の塩化物もしくは炭酸塩の1種または2種以上と、沸点がポリエステルの融点以上であるリン酸またはエステルの1種または2種以上とを十分に混合してスラリー状にした後、前記合成完結後の芳香族系ポリエステルに添加し、混和せしめ、その後、紡糸、延伸する。

In a flame-retardant polyester fiber manufacturing method of the present invention, in producing an aromatic polyester from an aromatic dicarboxylic acid or an ester thereof, and a diol compound, prior to conclusion of the aromatic polyester synthesis:

one or not fewer than two of the hydrogen atoms on the aromatic ring is replaced with a chlorine or a bromine atom, and one or not fewer than two aromatic compounds having two esterifying groups, and a third ingredient are added and the mixture is heated to conclude the aromatic polyester synthesis;

subsequently, one or not fewer than two chlorides or otherwise carbonates of a metal belonging to Group II(a) in the periodic table, and one or not fewer than two phosphoric acids or esters whose boiling point is not less than the melting point of the polyester are mixed sufficiently to render the mixture into slurry form, after which the slurry is added to and intermixed with the aromatic polyester following conclusion of its synthesis, and thereafter the product is spun and drawn into filaments.